

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-018336
(43)Date of publication of application : 21.02.1981

(51)Int.Cl. H01J 1/30

(21)Application number : 54-092672 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 23.07.1979 (72)Inventor : FUTAMOTO MASAAKI
YUHITO ISAMU
KAWABE USHIO

(54) ELECTRON EMISSION CATHODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a high density and uniform electron beam by specifically designating the crystal direction of a needlelike chip axis and holding the needlelike chip on a supporter in order to facilitate cleaning the surface of the needlelike chip.

CONSTITUTION: The needlelike chip 1, consisting of a carbide or nitride single crystal whisker having a sodium chloride type crystal structure, is held by the conductive support 2. The orientation of the crystal axis of the needlelike chip 1 is designated <111>. In an electron emission cathode with such a constitution, the cleaning of the needlelike chip 1 can be performed by heating it at a high temperature under a high vacuum.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

SEARCHING PAJ

04/04/03 15:21 P.004
Z/Z ヘー

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

<http://www1.ipdljpo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAa10626DA356018336P1.htm> 03/04/04

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-18336

⑫ Int. Cl.³
H 01 J 1/30

識別記号

厅内整理番号
6377-5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 電子放射陰極

地株式会社日立製作所中央研究所内

⑮ 特 願 昭54-92672

⑯ 発明者 川辺潮

⑰ 出 願 昭54(1979)7月23日

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番

⑱ 発明者 三本正昭

地株式会社日立製作所中央研究所内

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番

地株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発明者 由比藤男

⑳ 出願人 株式会社日立製作所

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番

東京都千代田区丸の内1丁目5

番1号

㉑ 代理人 弁理士 藤田利幸

地株式会社日立製作所中央研究所内

明細書

発明の名称 電子放射陰極

特許請求の範囲

1. 塩化ナトリウム型結晶構造を有する炭化物または窒化物の半導晶ホイスクからなる針状チップとび針状チップを保持する支持体とを有し且つ該針状チップの端の結晶方位が<111>であることを特徴とする電子放射陰極。

2. 上記半導晶ホイスクからなる針状チップがTIC, ZrCもしくはHfCからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の電子放射陰極。

3. 上記支持体がガラス状炭素からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の電子放射陰極。

4. 上記針状チップと上記支持体とが接着材により結合されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の電子放射陰極。

5. 上記支持体をさらに上記接着材がガラス状炭素となることを特徴とする特許請求の範囲第

4項記載の電子放射陰極。

6. 上記接着材を構成する上記ガラス状炭素が炭化物粉末および炭化物粉末の少なくとも一種を含むことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の電子放射陰極。

発明の詳細な説明

本発明は、電子顕微鏡などの電子ビーム応用機器に有用な電界放射陰極(アエロトロン)に関するものである。

アエロトロンは光導歯が1000A程度の針状チップ先端に電界を集中し、该界の作用で電子を引出力ものである。さらにFEU陰極は動作に先立つて針状チップ表面の不純物を除去したり、針状チップ表面の形状を整えるために3000A以上もの高圧に加熱される。このようアエロトロンの針状チップの材料として必要な条件は、電気伝導性があり、高硬度で耐イオン衝撃性が大きく高気密性が低いことである。加えて、針状チップへの加工性がなく、電子ビームが針状チップの和方向に有効に照射されることが必要である。

⑩

㉒

従来、 Fe 基板として使用された材料としては前記の諸条件を満足する、チタンステン等、炭素鋼、あるいは炭化ケイ素(SiC)などの炭化物である。これらの材料の中で車輪実用に供せられているのは初回の優れた W だけである。 W を用いた車輪では、針状チップの軸方向への電子放射量の大きさが $<310>$ や $<100>$ 方位を軸方向として持つ車輪の針状チップが利用されている。この W - Fe 基板は $1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ 以下の超高真空でなければ安定に動作せず、さらに放射電流が等しい極端変化を示すため、 Fe 基板の使用上、各種の制約がある。すなわち、電子ビームを放射開始した直後では放射電流の極端変化が大きいため電子ビームを利用できず、さらに数時間経過すると真空中の残留ガスのイオン・スペクタで針状チップ表面が劣化して電子ビームが変動するため、フラッシングにより針状チップ表面を再生する必要がある、といつた問題点があつた。

本発明は前記使用技術の難点を解消した、使い易い Fe 基板の提供を目的とするものである。

(3)

を有すればといが、通常は 0.1 m 以上で製造が容易である。長さの上限はその車輪の通常の設計条件により定まる。

支持体の材料は普通は導電性の材料であり、当技術分野で周知のもの、例えば高融点金属、炭化物、酸化物、炭素等が用いられるが、特にガラス状材料が好ましい。

電子放射材料で構成された針状チップと導電性支持体との結合方法にはスポット溶接、機械的圧着、接着材の使用等が知られており、本発明の電子放射車輪はそのいずれでもよいが、特に接着材の使用が好結果を示す。接着材としてはガラス状炭素が好ましく、特に粉末状の炭化物もしくは酸化物、例えば TiC , ZrC , HfC , NbC , B_4C , ZrB_2 , TiB_2 , B_4Si , LaB_6 等を含むガラス状炭素が好ましい。

以上のように、本発明による電子放射車輪は針状チップ、導電性支持体の他に、両者を結合する結合材を有することが望ましい。このよう、針状チップ、導電性支持体ならびに接着材を有する

(5)

特開昭56-18336 (2)

上記目的を達成するため、本発明による電子放射車輪は、塩化ナトリウム(NaCl)基板を有する炭化物または酸化物の半導体ホイスカからなる針状チップおよび該針状チップを保持する支持体を有し、且つ該針状チップの軸の端品方位を $<111>$ とするものである。

上記半導体ホイスカは塩化ナトリウム基板半導を有する炭化物または酸化物からなり、例えば Ti, Zr もしくは Hf の炭化物もしくは酸化物、前記炭化物の2種もしくは3種の固溶体、または前記酸化物の2種もしくは3種の固溶体等からなるものである。

一度ホイスカの直径は $1.0 \text{ mm} \sim 5.0 \text{ mm}$ の範囲で各種のものがあるが、本発明の電子放射車輪はそのいずれの直径のホイスカを用いてもよい。しかし、ホイスカのより好ましい直径は $2.0 \text{ mm} \sim 1.5 \text{ mm}$ の範囲であり、この範囲であれば塗装製造過程において取扱いが特に容易である。また、上記ホイスカは導電性支持体上にマウントで且つその先端を針状に成形するのに十分を具さ

(4)

電子放射車輪の構造およびその製造方法について、日本特許出願明細書、特願昭52-13849IC記載されており、そのまま本発明の電子放射車輪に適用できる。

と記のとおり、本発明による電子放射車輪は半導体ホイスカからなる針状チップの軸方向が $<111>$ なる端品方位を有するものであるが、これはこのよう方位を有するホイスカは育成が容易であり且つ特に強い電子ビームが放射されるからである。

ところで、塩化ナトリウム(NaCl)基板を有する $\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ 等の炭化物は良好な電気導通性を示し、熱伝導率高く、高硬度で、蒸気圧が低く、耐イオン汚染性が W よりもはるかに大きい。さらに、炭化物は真空中の残留ガス($\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}$ など)との相互作用が W などの純金属に比べて小さいため、安定な電子ビームを放射する Fe 導電性支持体となる。しかし、これらの炭化物は結晶構造そのものが困難なうえ、極めて硬いので針状チップに加工し難く、また、これらの針状チップ

(6)

を保持しつつ高圧に加熱できる状態の構造が開発されていなかつたため、その電子ビームは針状部は明らかにされていなかつた。とくにこれらの炭化物の半導晶は針状チップを使用したとき、電子ビームが該方向に有効に放射される半導晶の方位すらも知られていなかつた。

PE 装置は使用の前に被覆表面の不純物を除去するため 2000 ℃ 以上の高圧に加熱される。このとき、針状チップ先端の形状は表面原子の移動再配列、あるいは表面のため変化する。この変化は結晶構造に依存して起こる。PE 装置の針状チップ先端から放射される電子ビームの分布は、結晶面の仕事因数と形状に依存し、仕事因数が低くセラフィ表面形状の局部曲率が小さい領域ほど高密度な電子ビームを放射することができる。したがつて固ましい針状チップの方位として、上記領域が針状チップ先端にくるようになるとことが可能である。このようにすれば、電子ビームの組合せを容易になり、結晶の設計上都合がよい。

本発明者らの実験によれば、N₆C₂の結晶構

(7)

造の 8.0 ~ 9.5 % とした。X 線回折による分析では Ti₄C の組成は Ti₄.₆C であつた。ホイスクーラーの成長方向は 4 横面あり、<100> と <111>、<110>、<112> であつた。前者の二つの方位のものが優先的に成長した。ついで、フランジ部の幅 2.0 mm、厚さ 0.4 mm、長さ 1.5 mm のフィラメントの中央部に、水素化のフランジ部に -3.25 ノンシスの Ti₄C 溶液を約 4.0 % 加えた組合せで Ti₄.₆C ホイスクーラーを結晶化した。結晶部を 2000 ℃ で充分に加熱して炭化させた後、これを平面のグラファイトボードに入れ、グラファイトブロブクで押さえながら、真空中で 1700 ℃ まで加熱して炭化した。グラファイトブロブクで押さえながら加熱したのは結晶フィラメントが炭化すると変形するのを防止するためである。フィラメントと組合せ用いたフランジ部は炭化することによって微細な機械的強度が大きいガラス状炭素に変化した。ガラス状炭素は通常の炭素材料に比べて比抵抗が高く、熱伝導率が小さいので、電子放射管の導電性フィラ

(8)

特開昭 56-18336 (3)

端を持つ炭化物の針状チップで電子ビームの放電密度を固定すると <111> 方位に伸びる電子ビームが放射されることが明らかになつた。

<111> なる結晶方位の端方向を持つ炭化物の針状チップを用いた PE 装置は電子ビームを強めて有効に利用できるので、実用上、有用な電子放射管となり得るものである。

以上、主として炭化物について述べたが、窒化物についても同様のことが言える。

以下、本発明を実施例を参照して詳細に説明する。

実施例 1

電気炉長径によつて Ti₄C のホイスクーラーを育成した。1300 ~ 1400 ℃ に加熱した電気炉内に蓄積として供給もしくはムライトを置き、TiCl₄、CH₄、および H₂ から成る混合ガスを約 2 時間吹すことによつて、太さ 5.0 ~ 8.0 mm で長さが数 cm の Ti₄C ホイスクーラーを育成することができた。混合ガス中の TiCl₄ と C は、との混合比 TiCl₄ / CH₄ は体積比 0.7 ~ 0.8 であり、H₂ は余分

(9)

メントとして使用したとき針状チップを有効に加熱する上で固ましいものである。ついで、Ti₄.₆C ホイスクーラーを採取と研磨の混合比が 3:5 の新研磨からなる電解液中で数 V の直流電圧下の電解研磨によつて針状に加工し、針状チップが Ti₄.₆C ホイスクーラーの PE 装置を作製した。第 1 図 (a) はこのようにして作成した電子放射管の形状を示す鳥瞰図であり、(b) はその断面図である。1 は <111> 方位を持つ針状チップ、2 は導電性支持体、3 は組合せである。

このようない方法で作った。<100> と <111> の 2 横面の結晶方位を持つ Ti₄.₆C の PE 装置を真空装置に取付けて、電子ビームの放射パターンを観察した。10⁻⁴ Torr の真空中で PE 装置の炭素フィラメントに通電し、2000 ℃ 以上の温度で Ti₄.₆C 針状チップを加熱した後、PE 装置に負の高電圧を印加し、対向して設けた螢光面上に電子ビームの放射パターンを投影させた。この結果、第 2 図に示すように、<100> 方位の Ti₄.₆C の PE 装置からは中央部が細くて周辺部が広い放射パターン (a) が、一方、<111> 方

(10)

位の $Ti_{0.5}C$ OPE 薄板の場合は中央部が弱るい
3 回軸対称の放射パターン側が再現性よく得られ
た。放射パターンにかかる弱い部分は電子ビーム
が高密度に放射されていることに対応しており、
 $<111>$ 方位の $Ti_{0.5}C$ 斑状チップからはその
弱方位に電子ビームが有効に放射されていること
が確認された。第 2 図(4), (5)において (100),
(110) 等の記号はその部分の電子放射に寄与
している結晶面を示す。また、放射された電子ビ
ームの安定度は同じ条件で測定した W-P E 薄板
の数倍以上であった。さらに、電子線板の寿命が
約 50% 長くなる効果もあった。

実験例 2

1300~1800°C に加熱した電気炉内に、
蒸留として黑鉛と Ni もしくは黒鉛とモリブデンを
含む ZrC と CH_4 より H_2 の混合ガスを 2~6
時間送ることによって基板上に太さ 1.5~1.0
μm で長さが 3~4= の ZrC ホイスカーラーを成長
させた。混合ガス中の ZrC と CH_4 との混合比
 ZrC と CH_4 は体積比で 0.9~1 であり、 H_2 は

(11)

ホイスカーラーを用いたアーバン法は放電にも強く、針
状チップが確実に得いため、電子線板の寿命が倍
以上に伸びる効果があることがわかった。

実験例 3

実験例 2 と同様にして、 HfC と CH_4 より
 CH_4 を用いた気相成長法により HfC のホイス
カーラーを成長した。ホイスカーラーの成長速度は 1500
~1800°C で、育成時間は 6 時間である。この
結果、太さ約 1.0 μm で長さが 2~3 μm の HfC
ホイスカーラーが得られた。X 線回折によると HfC
ホイスカーラーの組成は $Hf_{0.5}C$ であり、ホイスカーラー
の成長方向は $<111>$ であった。ついで、実験
例 1 と同様な方法で $Hf_{0.5}C$ ホイスカーラーを電子フ
ィラメントに固定した。実験例 1 と同様にして、
ホイスカーラーの先端部を供試用の電解液中で電解研
磨により針状チップに加工して P-E 薄板を作製し
た。 $<111>$ 方位の $Hf_{0.5}C$ ホイスカーラーを用い
たアーバン法の電子ビーム放射パターンは第 3 図(4)
に示した放射パターンと同様であり、針状チップ
の弱方位に高密度の電子ビームが放射されることが

(12)

特願56-18336(4)

全ガス量の約 9.8% とした。ホイスカーラーの方
位は $<100>$ と $<111>$ の 2 面面あり、 ZrC
のホイスカーラーの組成は $Zr_{0.5}C$ であった。G1 mm
厚さ 0.8 mm、長さ 1.0 mm のカーボン・シートの中
央に、接着材として硬化化のフラン酸酐に -325
メッシュの B_4C 粉末を 3.0~4.0% 加えた液で
 $Zr_{0.5}C$ のホイスカーラーを固定した。接着部を十分
硬化させた後、実験例 1 と同様な方法で接着部を
炭化した。実験例 1 と同様に、 $Zr_{0.5}C$ ホイスカ
ーラーを供試用の電解液を用いて、電解研磨により
針状に加工した。

$Zr_{0.5}C$ の P-E 薄板の電子ビームの放射パターン
は、第 3 図に示した $Ti_{0.5}C$ の放射パターンと
類似であり、 $<111>$ 方位の針状チップからは
相方位にもつとも有効に電子が放射されることが
わかつた。この $<111>$ 方位の $Zr_{0.5}C$ をエッ
ジングした P-E 薄板を、W-P E 薄板を用いた電
子線装置の電子線源と交換して使用したところ、
W-P E 薄板を用いた場合に比べて輝度が向上し
電子線装置の像の質が向上した。さらに $Zr_{0.5}C$

(13)

がわかつた。また、電子ビームの安定度、電子線
装置の寿命が著しく改善された。

実験例 4

第 3 図に示す形の導電性支持体 1-2 を用いた
こと以外は実験例 1 と同様にして、弱方位が
 $<111>$ なる結晶方位の $Ti_{0.5}C$ 單結晶ホイス
カーラーを針状チップとしたエミッタを有する電子放射
装置を作製し、その特徴を調べたところ、実験例
1 と同様の結果が得られた。第 3 図において、
1-1 は針状チップ、1-2 は接着材である。

以上の実験例で示したように、 $NiCl_2$ 液の結晶
構造を持つ TiC , ZrC より HfC の場合、いずれも
 $<111>$ なる結晶方位の弱方位を有する針状チ
ップを用いることによって、弱方位に高密度を電子
ビームを放射させ得る P-E 薄板を製造できること
がわかる。なお、第 1 図(8), (9)の基板となつた電
子ビーム放射パターンの写真から察知して、
 $<111>$ 方位以外の $<331>$, $<441>$ などの方位にも強
い電子ビームが放射されることがわかる。しかし、 $<331>$, $<441>$ などの

(14)

高次の指数を持つ方位を軸とするホイスカーは育成することが実質上困難である。既に、複数法で单晶体を作つても、これらの化合物は非常に多く、へき開し易いので、特定の方位のテープに切出すのは非常に困難である。

また実施例に述べた $Ni-Cu$ 系の結晶構造の化合物は、 $Ti-C-ZrC$, $TiO-HfC$, $TiC-ZrC$ - HfC などの金属間化合物を作ることが出来るが、これらの針状チップについても同様の効果が期待される。

また本発明の電子放射装置の使い方においても、たとえば Fe 热源を加熱すると針状チップの表面に吸着するガス成分の量が減少し、 10^{-4} Torr のオーダーの真空度においても放射電流がより安定になることから、このようなく $beryllium$ と $graphite$ が使われるが、本発明の電子放射装置は高真空に運転加熱してもケーブル・クアセフティングを施すことなくしかも高効率なので、電子ビームを安定に取り出すのに非常に都合がよく、とくに顧客を相手をもつてゐるものである。同様のことは電化

(15)

特開昭56-18336 (5)
についても言えるのである。

したがつて、針状チップの中心軸方向から高密度の均一な電子ビームが得られるためには、 $Ni-Cu$ 球晶構造の化合物もしくは化合物单晶体ホイスカの成長方位のうち、 $<111>$ 方位の軸をもつ電子放射装置がもっとも適らしい。この $<111>$ という特定位方に、熱源の半分以下の低温度で熱蒸みなしに、通常の大きさに成長させた針状熱源を、ガラス状成形の導電性支持体に保持せしめた構造にすることによつて、本発明の電子放射装置は高真空中で高溫に加熱して針状熱源の精錬化を行なう事が可能にされ、あるいは $beryllium$ と $graphite$ として使われるようになり、高密度の均一な電子ビームを容易に得ることが出来るようになるので、本発明は電子ビーム応用機器において、構成、分野別の向上などの効果が得られる。既に、本発明は実用上有用なものである。

図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明の一実施例における電子放射装置を説明する島嶼図、第1図(b)はその断面図、(16)

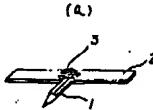
第2図(a)は針状チップとして $<100>$ なる結晶方位が軸方向である $Ti_{0.5}C$ ホイスカを用いた電子放射装置の電子ビーム放射パターンであり、第2図(b)はその軸方向が $<111>$ なる結晶方位の場合の電子ビーム放射パターン、第3図は本発明の他の実施例に用いる電子放射装置を説明する島嶼図である。

各図において、1かエビ11は針状チップ、2かエビ12は導電性支持体、3かエビ13は熱源である。

代理人弁理士 齋田利也

(17)

第1図

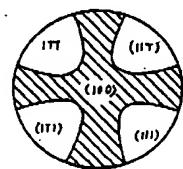


(a)



图 2 四

(a)



(b)

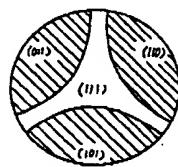


图 3 四

